

PCT/JP2004/010490

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 9 日
Date of Application:

REC'D 15 OCT 2004

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 0 7 8 7 0
Application Number:

WIPO

PCT

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 0 7 8 7 0]

出 願 人 積水化成品工業株式会社
Applicant(s):

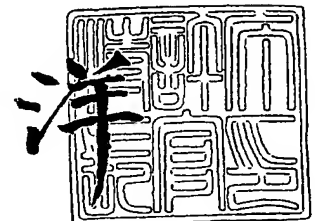
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 7 3 9 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 030829P388
【提出日】 平成15年 8月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡蒲生町大字宮川 2 4 8 - 7 4
 【氏名】 稲田 修邦
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県守山市守山 4 - 1 - 1 4 - 2 0 3
 【氏名】 松村 英保
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町大字泉 1 2 5 9
 【氏名】 筒井 恭孝
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市中小森町 6 5 9 - 1 5
 【氏名】 森岡 郁雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000002440
 【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社
 【代表者】 中西 收
【代理人】
 【識別番号】 100103975
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山本 拓也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 038368
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部にスチレン系モノマー 100～1000 重量部を
含浸、重合させて得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡させてなり
、嵩密度が $0.012 \sim 0.20 \text{ g/cm}^3$ であると共に、ATR 法赤外分光分析による
粒子表面分析に基づいて測定された赤外線吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} の
吸光度 D_{698} 及び 2850 cm^{-1} の吸光度 D_{2850} の吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) が式 1
を満たすことを特徴とするスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子。

$$D_{698} / D_{2850} \leq 2.5 \cdots \text{式 1}$$

【請求項 2】

ポリスチレン系樹脂の GPC 測定による \bar{M}_n 平均分子量が 35 万～110 万であることを特
徴とする請求項 1 に記載のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 3】

ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部が分散されている水性媒体中に該水性媒体を攪拌
しながらスチレン系モノマー 100～1000 重量部を添加し、スチレン系モノマーをポ
リオレフィン系樹脂粒子中に含浸させて重合開始剤の存在下にて重合させて得られるスチ
レン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させた上で予備発泡させるスチ
レン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法であって、上記水性媒体 1 m^3 を
攪拌させるのに要する攪拌所要動力 (P_v) を $0.06 \sim 0.8 \text{ kW/m}^3$ とすると共に
、上記水性媒体中のポリオレフィン系樹脂粒子におけるスチレン系モノマーの含有量を 3
5 重量%以下にすることを特徴とするスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の
製造方法。

【請求項 4】

水性媒体中に最終的に分散させるポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合
計量を最終添加総量とした時、水性媒体中に分散させたポリオレフィン系樹脂粒子及びス
チレン系モノマーの合計量が上記最終添加総量の 90 重量%に達するまでに、上記最終添
加総量の $0.02 \sim 2.0$ 重量%に相当する量の重合開始剤を添加することを特徴とする
請求項 3 に記載のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

【請求項 5】

水性媒体中に最終的に分散させるポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合
計量を最終添加総量とした時、重合開始剤を含有するスチレン系モノマーを添加して、水
性媒体中に分散させたポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量が上記
最終添加総量の 90 重量%に達するまでに、上記最終添加総量の $0.02 \sim 2.0$ 重量%
に相当する量の重合開始剤を添加した後、重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーを
添加することを特徴とする請求項 3 に記載のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡
粒子の製造方法。

【請求項 6】

重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーを最終添加総量の 10～60 重量%添加する
ことを特徴とする請求項 5 に記載のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製
造方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を型内に充填し発泡成
形させてなることを特徴とする発泡成形体。

【請求項 8】

車輛用緩衝材として用いることを特徴とする請求項 7 に記載の発泡成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法及び発泡成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた剛性、耐薬品性及び耐衝撃性を有する発泡成形体を得ることができるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子、このスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法及び上記スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、ポリスチレン系樹脂予備発泡粒子を型内に充填して加熱、発泡させて得られるポリスチレン系樹脂発泡成形体は、剛性、断熱性、軽量性、耐水性及び発泡成形性に優れているので、緩衝材や建材用断熱材として広く用いられている一方、ポリスチレン系樹脂発泡成形体は、耐薬品性及び耐衝撃性に劣るといった問題点があった。

【0003】

一方、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂からなる発泡成形体は、耐薬品性及び耐衝撃性に優れており自動車関連部品に用いられているものの、ポリオレフィン系樹脂は発泡ガスの保持性に劣ることから、発泡成形条件を精密に制御する必要があり製造コストが高いといった問題点があると共に、ポリスチレン系樹脂発泡成形体に比して剛性に劣る問題点もあった。

【0004】

そして、上記の如く、剛性及び発泡成形性の良好なポリスチレン系樹脂と、耐薬品性及び耐衝撃性の良好なポリオレフィン系樹脂とを複合化させて、これらの特性を両立することが考えられる。

【0005】

このようにポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂とを複合化させて得られる発泡成形体は、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂との比率に大きく影響を受ける。即ち、ポリオレフィン系樹脂の比率が高い程、発泡成形体の耐薬品性及び耐衝撃性は向上する一方、ポリスチレン系樹脂の特長である剛性や発泡成形性は低下する傾向にある。

【0006】

特に、発泡成形体を自動車関連部品に用いる場合には、ガソリン、灯油、ブレーキオイル、塩化ビニル可塑剤などの薬品に接触したり或いは強い衝撃力を受ける可能性があることから、高い耐薬品性及び耐衝撃性が要求されており、この要求を満たすために、発泡成形体中のポリオレフィン系樹脂成分を50重量%を超える量として耐薬品性及び耐衝撃性を向上させることが考えられるが、ポリスチレン系樹脂成分の量が相対的に減少して発泡成形体の剛性や発泡成形性が大きく低下してしまい、自動車関連部品に広く用いることができないといった問題点があった。

【0007】

そこで、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂の欠点を互いに補完して両者の特性を両立させることを目的として、特許文献1には、表面層が発泡ポリオレフィン系樹脂からなり内部が発泡ポリスチレン系樹脂からなる二次発泡可能な発泡複合樹脂粒子が提案されている。

【0008】

この発泡複合樹脂粒子によれば、発泡剤が芯部の発泡ポリスチレン系樹脂に保持されて成形性に優れていると共に、得られる発泡成形体は剛性、柔軟性及び低温特性に優れていることが記載されている。

【0009】

しかしながら、本発明者らが追試したところ、ポリスチレン系樹脂粒子がポリオレフィン系樹脂で被覆されてなる樹脂粒子に発泡剤を含浸させて予備発泡させると、内部のポリ

スチレン系樹脂のみが大きく発泡する一方、ポリオレフィン系樹脂は僅かに発泡するか或いは発泡せず、ポリオレフィン系樹脂層とポリスチレン系樹脂層とが剥離し、目的とする発泡成形体を得ることができなかった。

【0010】

【特許文献1】特開昭54-119563号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

本発明は、優れた剛性、耐薬品性及び耐衝撃性を有する発泡成形体を得ることができるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子、このスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法及び上記スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体を提供する。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

本発明のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部にスチレン系モノマー100～1000重量部を含浸、重合させて得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡させてなり、嵩密度が $0.012 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ であると共に、ATR法赤外分光分析による粒子表面分析に基づいて測定された赤外線吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} での吸光度 D_{698} 及び 2850 cm^{-1} での吸光度 D_{2850} が式1を満たすことを特徴とする。

$$D_{698} / D_{2850} \leq 2.5 \cdots \text{式1}$$

【0013】

上記ポリオレフィン系樹脂粒子を構成するポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されず、例えば、分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、これら重合体を架橋させたものなどのポリエチレン系樹脂、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテンランダム共重合体などのポリプロピレン系樹脂などが挙げられ、密度 0.94 g/cm^3 以下の分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。

【0014】

そして、ポリオレフィン系樹脂粒子は、従来から用いられている重合方法で得られたものでよい。更に、ポリオレフィン系樹脂粒子の平均重量は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の型内への充填のし易さを考慮すると、 $0.10 \sim 1.5 \text{ mg}$ が好ましい。なお、ポリオレフィン系樹脂粒子の平均重量とは、任意に選択した100個のポリオレフィン系樹脂粒子の平均重量をいう。又、ポリオレフィン系樹脂粒子の形態は、特に限定されず、例えば、真球状、楕円球状（卵状）、円柱状、角柱状などが挙げられ、楕円球状が好ましい。

【0015】

更に、上記ポリオレフィン系樹脂には、タルク、珪酸カルシウム、エチレンビスステアリン酸アミド、メタクリル酸エステル系共重合などの発泡核剤、合成或いは天然に産出される二酸化ケイ素などの充填剤、ヘキサプロモシクロドデカン、トリアリルイソシアヌレート6臭素化物などの難燃剤、ジイソブチルアジペート、流動パラフィン、グリセリンジアセトモノラウレート、やし油などの可塑剤、カーボンブラック、グラファイトなどの着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤を添加してもよい。

【0016】

又、上記スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレンなどが挙げられる。更に、スチレン系モノマーと共重合可能なモノマーを併用してもよく、このようなモノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメ

タクリレート、メタクリル酸などのアクリル系モノマー；ジビニルベンゼン、エチレンジアコールジメタクリレートなどの多官能性モノマーなどが挙げられる。

【0017】

そして、スチレン系モノマーは、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して100～1000重量部に限定され、120～800重量部が好ましく、130～700重量部がより好ましい。

【0018】

これは、スチレン系モノマーが多いと、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させて得られる発泡成形体の耐薬品性及び耐衝撃性が低下する一方、スチレン系モノマーが少ないと、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させて得られる発泡成形体の剛性が低下するからである。

【0019】

更に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の嵩密度は、小さいと、発泡粒子の独立気泡率が低下して、予備発泡粒子を発泡させて得られる発泡成形体の強度が低下する一方、大きいと、予備発泡粒子を発泡させて得られる発泡成形体の軽量性が低下するので、 $0.012 \sim 0.20 \text{ g/cm}^3$ に限定され、 $0.014 \sim 0.15 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。

【0020】

ここで、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の嵩密度は下記の要領で測定されたものをいう。まず、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を 500 cm^3 メスシリンダ内に 500 cm^3 の目盛りまで充填する。

【0021】

なお、メスシリンダを水平方向から目視し、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子が一粒でも 500 cm^3 の目盛りに達しているものがあれば、その時点でスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子のメスシリンダ内への充填を終了する。

【0022】

次に、メスシリンダ内に充填したスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の重量を少数点以下2位の有効数字で秤量し、その重量を $W(\text{g})$ とする。そして、下記式によりスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の嵩密度を算出する。

$$\text{嵩密度}(\text{g/cm}^3) = W / 500$$

【0023】

そして、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、ATR法赤外分光分析による粒子表面分析に基づいて測定された赤外線吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} での吸光度 D_{698} 及び 2850 cm^{-1} での吸光度 D_{2850} が式1を満たす。

$$D_{698} / D_{2850} \leq 2.5 \cdots \text{式1}$$

【0024】

ここで、本発明におけるATR法赤外分光分析とは、全反射吸収(Attenuated Total Reflectance)を利用する一回反射型ATR法により赤外吸収スペクトルを測定する方法であり、高い屈折率を持つATRプリズムを試料に密着させ、ATRプリズムを通して赤外線を試料に照射し、ATRプリズムからの出射光を分光分析するものである。

【0025】

ATR法赤外分光分析は、試料とATRプリズムとを密着させるだけでスペクトルを測定できるという簡便さ、深さ数 μm の表面分析が可能であるなどの理由で高分子材料などの有機物をはじめ、種々の物質の表面分析に広く利用されている。

【0026】

なお、赤外吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} での吸光度 D_{698} は、ポリスチレン系樹脂に基づく置換基を有するベンゼン環の面外変角振動に由来する 698 cm^{-1} 付近に現われるピークの高さをいう。

【0027】

又、赤外吸収スペクトルから得られる 2850 cm^{-1} での吸光度 D_{2850} は、ポリオレフ

イン系樹脂とポリスチレン系樹脂の双方に基づくメチレン基の C-H 間伸縮振動に由来する 2850 cm^{-1} 付近に現われるピークの高さをいう。

【0028】

そして、本発明において吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) は下記の要領で測定される。即ち、無作為に選択した 10 個の各予備発泡粒子の表面を ATR 法赤外分光分析により粒子表面分析を行なって赤外線吸収スペクトルを得る。各赤外線吸収スペクトルから吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) をそれぞれ算出し、最小の吸光度比と最大の吸光度比を除外する。そして、残余の 8 個の吸光度比の相加平均を吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) とする。なお、吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) は、例えば、Nicolet 社から商品名「フーリエ変換赤外分光光度計 MAGMA 560」で販売されている測定装置を用いて測定することができる。

。

【0029】

スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) は、高いと、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部におけるポリオレフィン系樹脂の比率が低下し、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体の耐薬品性及び耐衝撃性が低下するので、2.5 以下に限定され、2.0 以下が好ましいが、低すぎると、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を製造する際にスチレン系モノマーのポリオレフィン系樹脂粒子への含浸、重合に要する時間が長くなって製造効率が低下するので、0.2 以上が好ましく、0.4 以上がより好ましい。

【0030】

この吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) からポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂との組成割合を求めることが可能である。即ち、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂とを所定の組成割合に均一に混合してなる複数種類の標準試料を後述の要領で予め作製しておき、各標準試料について ATR 法赤外分光分析により粒子表面分析を行なって赤外線吸収スペクトルを得、測定した赤外線吸収スペクトルチャートのそれぞれから吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) を算出する。

【0031】

そして、横軸に組成割合（標準試料中のポリスチレン系樹脂の重量比）を、縦軸に吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) をとった検量線を描き、この検量線に基づいて、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) から、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂との組成割合を求めることができる。

【0032】

上記検量線から、例えば、吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) が 1.0 の場合にはポリオレフィン系樹脂が 79 重量%、吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) が 2.5 の場合にはポリオレフィン系樹脂が 54 重量%であると算出することができる。

【0033】

本発明のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子では、その吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) が 2.5 以下に限定されている。よって、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部におけるポリオレフィン系樹脂の割合が 54 重量%以上となっており、ポリオレフィン系樹脂がポリスチレン系樹脂よりも豊富な状態となっている。一方、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子全体ではポリオレフィン系樹脂の割合が 9~50 重量%に限定されている。

【0034】

以上のことから分かるように、本発明のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、全体的にはポリスチレン系樹脂の組成割合が大きくなっているものの、表面近傍部においては、ポリオレフィン系樹脂の組成割合が大きくなっており、特殊な構造を有している。

【0035】

なお、上記標準試料は、組成割合（ポリスチレン系樹脂/ポリオレフィン系樹脂）が下

記比率になるようにポリスチレン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂を合計 2 g 精秤し、これを小型射出成形機にて下記条件下に加熱混練して、直径が 25 mm で且つ高さが 2 mm の円柱状に成形することによって作製されたものをいう。なお、小型射出成形機としては、例えば、CSI 社から商品名「CS-183」で販売されているものを用いることができる。

【0036】

射出成形条件：加熱温度 200～250℃、混練時間 10 分

組成割合（ポリスチレン系樹脂／ポリオレフィン系樹脂）：

0.5/9.5、1/9、2/8、3/7、4/6、5/5、6/4、7/3、9/1

【0037】

そして、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子中のポリスチレン系樹脂のGPC測定による平均分子量は、低いと、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体の強度が低下することがある一方、高いと、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の二次発泡性が低下し、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子同士の融着性が低下して発泡成形体の強度が低下するので、35万～110万であることが好ましく、45万～95万がより好ましい。

【0038】

又、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の形態は、その後の二次発泡に影響を与えないものであれば、特に限定されず、例えば、真球状、楕円球状（卵状）、円柱状、角柱状などが挙げられ、型内への充填のし易いことから、真球状、楕円球状が好ましい。

【0039】

そして、各スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の平均重量は、軽いと、高発泡化が困難となることがある一方、重いと、粒子が大きくなり過ぎて型内への充填性が低下して、得られる発泡成形体の外観性が低下することがあるので、0.5～5.0 mg が好ましく、0.5～3.0 mg がより好ましい。なお、各スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の重量とは、任意に選択した 200 個のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の平均重量をいう。

【0040】

次に、上記スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法について説明する。ポリオレフィン系樹脂粒子が分散されている水性媒体中に該水性媒体を攪拌しながらスチレン系モノマーを添加し、スチレン系モノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中に含浸させて、ポリオレフィン系樹脂粒子中にてスチレン系モノマーを重合開始剤の存在下にて重合させて得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させた上で予備発泡させるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法が挙げられる。

【0041】

具体的には、ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部を水などの水性媒体中に分散させておき、この水性媒体を攪拌しながら該水性媒体中にスチレン系モノマー 100～1000 重量部を連続的に或いは断続的に添加する。水性媒体中にスチレン系モノマーを添加するに際しては、スチレン系モノマーを水性媒体中に徐々に添加していくのが好ましい。

【0042】

なお、上記水性媒体中に分散剤を添加しておくことが好ましい。このような分散剤としては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどの有機系分散剤、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどの無機系分散剤などが挙げられ、無機系分散剤が好ましい。

【0043】

又、無機系分散剤を用いる場合には界面活性剤を併用することが好ましい。このような

界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダなどが挙げられる。

【0044】

そして、水性媒体中に添加されたスチレン系モノマーは、水性媒体が攪拌された状態でポリオレフィン系樹脂粒子に含浸されポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合開始剤の存在下にて重合してポリオレフィン系樹脂粒子を成長させる。

【0045】

この時、水性媒体に分散されたポリオレフィン系樹脂粒子中におけるスチレン系モノマーの含有量が35重量%以下となるように、スチレン系モノマーを水性媒体中に添加するが、特に、スチレン系モノマーの含有量が30重量%以下となるようにスチレン系モノマーを水性媒体中に添加するのが好ましい。

【0046】

なお、水性媒体に分散されたポリオレフィン系樹脂粒子中のスチレン系モノマーの含有量を算出する場合、ポリオレフィン系樹脂粒子とは、含浸されたスチレン系モノマーの一部が重合して生成したポリスチレン系樹脂を含有する成長途上のポリオレフィン系樹脂粒子をいう。

【0047】

これは、ポリオレフィン系樹脂粒子中におけるスチレン系モノマーの含有量が多いと、後述する範囲内に攪拌所要動力 (P_v) を調整しても、得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部におけるポリオレフィン系樹脂の組成割合を大きくすることができないことがあるからである。

【0048】

ここで、ポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーを含めた水性媒体を所定条件下にて攪拌する必要がある。即ち、ポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーなどの分散物及び溶解物を含めた水性媒体 1 m^3 を攪拌させるのに要する攪拌所要動力 (P_v) を $0.06 \sim 0.8\text{ kW/m}^3$ となるように調整する必要がある、 $0.08 \sim 0.7\text{ kW/m}^3$ となるように調整することが好ましい。

【0049】

これは、上記攪拌所要動力 (P_v) が低いと、水性媒体中におけるスチレン系モノマーの分散が不十分となって、スチレン系モノマーをポリオレフィン系樹脂粒子の中心部に十分に含浸させることができず、ポリオレフィン系樹脂粒子の表面近傍部においてスチレン系モノマーの重合が進行してしまっ、得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部におけるポリオレフィン系樹脂の組成割合が減少して、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子から得られる発泡成形体の耐薬品性及び耐衝撃性が低下するからである。

【0050】

逆に、上記攪拌所要動力 (P_v) が高いと、スチレン系モノマーを含浸して軟化したポリオレフィン系樹脂粒子が扁平状に変形してしまっ、充分な二次発泡力を有するスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得ることができないからである。

【0051】

ここで、ポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーなどの分散物並びに溶解物を含めた水性媒体 1 m^3 を攪拌させるのに要する攪拌所要動力 (P_v) は下記要領で測定したものをいう。

【0052】

即ち、ポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーなどの分散物並びに溶解物を含有する水性媒体を重合装置の重合容器内に供給し、攪拌翼を所定の回転数で回転させて水性媒体を攪拌し、攪拌翼を回転させるのに必要な回転駆動負荷を電流値 A_1 (アンペア) として計測する。この電流値 A_1 に実効電圧 (ボルト) を乗じた値を P_1 (ワット) とする。

【0053】

そして、重合装置の攪拌翼を重合容器内が空の状態を上記と同一回転数で回転させ、攪拌翼を回転させるのに必要な回転駆動負荷を電流値 A_2 （アンペア）として計測する。この電流値 A_2 に実効電圧（ボルト）を乗じた値を P_2 （ワット）とし、下記式2によって攪拌所要動力（ P_v ）を算出することができる。なお、 V （ m^3 ）は、ポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーなどの分散物並びに溶解物を含めた水性媒体全体の体積である。

$$\text{攪拌所要動力} (P_v) = (P_1 - P_2) / V \cdots \text{式2}$$

【0054】

上記重合装置における重合容器の形状及び構造としては、従来からスチレン系モノマーの重合に用いられているものであれば、特に限定されない。又、重合装置における重合容器内の水性媒体を攪拌する攪拌翼としては、V型パドル翼、傾斜パドル翼、平パドル翼、ファードラー翼、タービン翼、ファンタービン翼、プルマージン翼、マリンプローペラ翼などが挙げられ、単段翼であっても多段翼であってもよく、又、邪魔板（バッフル）との組み合わせ、攪拌翼の大きさについても特に限定されず、適宜調整されればよい。

【0055】

このように、ポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーなどを含めた水性媒体 $1m^3$ を攪拌させるのに要する攪拌所要動力（ P_v ）を所定範囲内に調整すると共に、ポリオレフィン系樹脂粒子中におけるスチレン系モノマーの含有量が所定量以下となるように調整することによって、スチレン系モノマーをポリオレフィン系樹脂粒子の中心部に近い部分にまで充分に含浸させて、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部にスチレン系モノマーを多く存在させた状態とし、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部から表面に向かってスチレン系モノマー量が徐々に減少した状態とすることができる。

【0056】

従って、スチレン系モノマーを後述の要領で重合させて生じるポリスチレン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部では高比率で存在する反面、ポリオレフィン系樹脂粒子の表面近傍部では中心部に比して相対的に少ない比率でしか存在していない。

【0057】

そして、ポリオレフィン系樹脂粒子中に生成したポリスチレン系樹脂にスチレン系モノマーが逐次吸収されながら重合していくので、ポリオレフィン系樹脂粒子は、ポリスチレン系樹脂の生成に伴って、中心部に近づけば近づく程、ポリスチレン系樹脂が豊富な状態になりながら大きな径に成長していく。

【0058】

その結果、後述の要領で得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、その中心部ではポリスチレン系樹脂が高比率で含有されており、ポリスチレン系樹脂にポリオレフィン系樹脂が層状に分散している反面、表面近傍部では、ポリオレフィン系樹脂が高比率で含まれ且つポリスチレン系樹脂がその割合を粒子表面に近づくにつれて徐々に減少させつつ小さくなりながらポリオレフィン系樹脂中に微分散した状態となっており、粒子表面は、ポリスチレン系樹脂が殆どなくポリオレフィン系樹脂から形成された状態となっている。

【0059】

又、スチレン系モノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合開始剤の存在下にて重合する。このような重合開始剤としては、スチレン系モノマーの重合に汎用されている重合開始剤を用いることができ、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、 t -アミルパーオキシオクトエート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、 t -アミルパーオキシベンゾエート、 t -ブチルパーオキシビバレート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノエート、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、2, 2-ジ- t -ブチルパーオキシブタン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。なお、重合開始剤は、単独で用いられても併用され

てもよい。

【0060】

そして、上記重合開始剤の水性媒体中への添加要領としては、特に限定されないが、下記要領で行なうことが好ましい。即ち、水性媒体中に最終的に添加、分散されるポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量を最終添加総量とする。そして、水性媒体中に添加されたポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系樹脂モノマーの合計量が好ましくは最終添加総量の90重量%、より好ましくは85重量%、特に好ましくは80重量%となるまでに、最終添加総量に対して好ましくは0.02~2.0重量%、より好ましくは0.10~1.50重量%に相当する量の重合開始剤を水性媒体中に添加する。

【0061】

これは、水性媒体中に添加されたポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量が、最終添加総量に対して所定割合に達するまでに、上述した所定量の重合開始剤を水性媒体中に添加することによって、ポリオレフィン系樹脂粒子中におけるスチレン系モノマーの重合速度を向上させて、得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部におけるポリオレフィン系樹脂の組成割合を多くすることができ、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体の強度を優れたものとすることができるからである。

【0062】

更に、重合開始剤を水性媒体中に上述の要領で添加するに際し、先ず、重合開始剤を含有するスチレン系モノマーを水性媒体中に添加し終わった後に、重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーを水性媒体中に添加することが好ましい。

【0063】

この理由としては以下の理由が考えられる。即ち、重合開始剤をスチレン系モノマーに含有させた上でポリオレフィン系樹脂粒子中に吸収させることによって、重合開始剤をスチレン系モノマーと共にポリオレフィン系樹脂粒子の中心部に効果的に含浸させ、ポリオレフィン系樹脂粒子中におけるスチレン系モノマーの重合工程の早い段階から、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部に優先的にスチレン系モノマーの重合に必要な量の重合開始剤を供給することができる。その結果、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部において優先的にスチレン系モノマーを重合させることができる。

【0064】

このように、先ず、重合開始剤を含有するスチレン系モノマーを水性媒体中に添加することによって、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部では、表面近傍部に比してスチレン系モノマーが優先的に重合してポリスチレン系樹脂が生成していると共に、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部には表面近傍部に比して重合開始剤が豊富な状態となっている。

【0065】

この状態において、重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーを水性媒体中に添加すると、このスチレン系モノマーがポリオレフィン系樹脂粒子の中心部に優先的に生成されているポリスチレン系樹脂に逐次、吸収されながら、ポリオレフィン系樹脂粒子の中心部に豊富に存在する重合開始剤のもとに円滑に重合される。

【0066】

従って、先ず、重合開始剤を含有するスチレン系モノマーを水性媒体中に添加し終わった後に、重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーを水性媒体中に添加することによって、得られるポリオレフィン系樹脂粒子は、その中心部においてポリスチレン系樹脂が豊富な状態となっている一方、表面に近づくにつれてポリスチレン系樹脂がその大きさを小さくしながら減少した状態に更に確実に形成される。

【0067】

この時、重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーの添加量としては、少ないと、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部におけるポリスチレン系樹脂の比率が大きくなって、予備発泡粒子を二次発泡させて得られる発泡成形体の耐衝撃性及び耐薬品性が低下することがある一方、多いと、スチレン系モノマーの重合速度が低下し

て、得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子中にスチレン系モノマーが多量に残留することがあるので、最終添加総量の10～60重量%が好ましく、15～60重量%がより好ましく、20～55重量%が特に好ましい。

【0068】

なお、上記重合開始剤を含有するスチレン系モノマーを水性媒体中に添加する具体的な要領としては、例えば、(1) 水性媒体を供給している重合容器とは別の容器内でスチレン系モノマーに重合開始剤を溶解、含有させ、このスチレン系モノマーを重合容器内の水性媒体中に供給する方法、(2) 重合開始剤をスチレン系モノマーの一部、溶剤又は可塑剤に溶解させて溶液を作製し、この溶液と、所定量のスチレン系モノマーとを水性媒体を供給してある重合容器内に同時に供給して、攪拌状態の水性媒体中にて重合開始剤をスチレン系モノマー全体に含有させる方法、(3) 重合開始剤を水に分散させた分散液を作製し、この分散液とスチレン系モノマーとを水性媒体を供給してある重合容器内に同時に供給して、攪拌状態の水性媒体中にて重合開始剤をスチレン系モノマー全体に含有させる方法などが挙げられる。

【0069】

又、スチレン系モノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合させる際の水性媒体の温度は、特に限定されず、70～140℃が好ましく、80～130℃がより好ましい。更に、水性媒体の温度は、スチレン系モノマーの重合開始から終了までの間、一定温度であってもよいし、段階的に上昇させてもよい。水性媒体の温度を上昇させる場合には、温度を段階的に0.1～2℃/分の昇温速度で上昇させることが好ましい。

【0070】

更に、上記ポリオレフィン系樹脂粒子を構成するポリオレフィン系樹脂を架橋させてもよい。このポリオレフィン系樹脂の架橋は、スチレン系モノマーを含浸させる前に予め行なっておいてもよいし、ポリオレフィン系樹脂粒子中にスチレン系モノマーを含浸、重合させている間に行なってもよいし、ポリオレフィン系樹脂粒子中にスチレン系モノマーを含浸、重合させた後に行なってもよい。

【0071】

ポリオレフィン系樹脂の架橋に用いられる架橋剤としては、例えば、2, 2-ジブチルパーオキシブタン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジブチルパーオキシヘキサンなどの有機過酸化物が挙げられる。なお、架橋剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。又、架橋剤の使用量は、通常、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して0.05～1.0重量部が好ましい。

【0072】

そして、架橋剤を添加する方法としては、例えば、架橋剤を単独で添加する方法、溶剤、可塑剤又はスチレン系モノマーに架橋剤を溶解させた上で添加する方法、架橋剤を水に分散させた上で添加する方法などが挙げられるが、スチレン系モノマーに架橋剤を溶解させた上で添加する方法が好ましい。

【0073】

上述のようにしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造し、このスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子中に揮発性発泡剤を含浸させる。スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子中に揮発性発泡剤を含浸させる方法としては、例えば、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子が分散している水性媒体中に揮発性発泡剤を圧入してスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる方法、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を回転混合機に供給し、この回転混合機内に揮発性発泡剤を圧入してスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる方法が挙げられる。なお、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる温度は、通常、50～140℃に調整される。

【0074】

ここで、揮発性発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ジメチルエーテルなどが挙げられ、揮発性発泡剤は、単独で用いられても併用されてもよい。揮発性発

泡剤の添加量としては、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部に対して 5 ~ 25 重量部が好ましい。

【0075】

更に、発泡助剤を揮発性発泡剤と共に用いてもよい。このような発泡助剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサンなどの溶剤、ジイソブチルアジペート、ジアセチル化モノラウレート、やし油などの可塑剤（高沸点溶剤）などが挙げられる。なお、発泡助剤の添加量としては、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部に対して 0.1 ~ 2.5 重量部が好ましい。

【0076】

又、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子には、結合防止剤、融着促進剤、帯電防止剤、展着剤などの表面処理剤を添加してもよい。結合防止剤は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡させる際の予備発泡粒子同士の合着を防止するものであり、例えば、タルク、炭酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、水酸化アルミニウム、エチレンビスステアリン酸アミド、第三リン酸カルシウム、ジメチルシロキサンなどが挙げられる。なお、合着とは、複数個のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子同士がひっついて合体一体化することをいう。

【0077】

そして、融着促進剤は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡成形する際の予備発泡粒子同士の融着を促進させるものであり、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸トリグリセリド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸ソルビタンエステルなどが挙げられる。

【0078】

更に、帯電防止剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ステアリン酸モノグリセリドなどが挙げられる。そして、展着剤としては、例えば、ポリブテン、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどが挙げられる。

【0079】

なお、上記表面処理剤のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子への総添加量は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部に対して 0.01 ~ 2.0 重量部が好ましい。

【0080】

そして、揮発性発泡剤が含浸されたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を水蒸気などの加熱媒体を用いて加熱して予備発泡させ、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を製造することができる。

【0081】

更に、このスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を成形機の型内に充填し、加熱して二次発泡させ、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子同士を融着一体化させることによって所望形状を有する発泡成形体を得ることができる。上記成形機としては、ポリスチレン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させて発泡成形体を製造する際に用いられる成形機を用いることができる。

【0082】

上記スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、上述したように、その中心部ではポリスチレン系樹脂が高比率で含有されている反面、表面近傍部ではポリオレフィン系樹脂が高比率で含有された状態に形成されている。

【0083】

従って、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させる際、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面に多量に含まれているポリオレフィン系樹脂によって予備発泡粒子同士を強固に熱融着一体化させることができると共に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の中心に多量に含まれているポリスチレン系樹脂に起因した優れた発泡成形性をも発現させることができる。

【0084】

そして、得られる発泡成形体の表面全面は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部から形成され、ポリオレフィン系樹脂が高比率で含有されている。換言すれば、発泡成形体の表面全面は、ポリオレフィン系樹脂がポリスチレン系樹脂よりも高比率で含有された状態に形成されていることから、優れた耐薬品性及び耐衝撃性を備えている。

【0085】

しかも、発泡成形体を構成する各発泡粒子の内部は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の中心部が発泡してなるものであり、ポリスチレン系樹脂がポリオレフィン系樹脂に比して高比率で含有された状態となっており、発泡成形体は優れた剛性をも備えている。

【0086】

上記のようにして得られた発泡成形体は、車輛用バンパーの芯材、ドア内装緩衝材などの車輛用緩衝材、電子部品、各種工業資材、食品などの搬送容器などの各種用途に用いることができ、特に、車輛用緩衝材として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0087】

本発明のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部にスチレン系モノマー100～1000重量部を含浸、重合させて得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡させてなり、嵩密度が $0.012 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ であると共に、ATR法赤外分光分析による粒子表面分析に基づいて測定された赤外線吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} での吸光度 D_{698} 及び 2850 cm^{-1} での吸光度 D_{2850} の吸光度比(D_{698}/D_{2850})が上記式1を満たすことを特徴とするので、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部は、ポリオレフィン系樹脂が高比率で含有され且つポリスチレン系樹脂がその割合を粒子表面に近づくにつれて減少させながら小さくなりつつポリオレフィン系樹脂中に微分散した状態に形成されている一方、内部になるにしたがってポリスチレン系樹脂が徐々に多くなり高比率で含有された状態となっている。

【0088】

従って、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、そのポリスチレン系樹脂が高比率で含有された中心部に起因した優れた発泡成形性を有しており、所望形状を有する発泡成形体を容易に製造することができる。

【0089】

そして、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部は、ポリオレフィン系樹脂が大部分を占めた状態となっている。よって、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を型内に充填して二次発泡させると、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子同士が互いに良好に熱融着一体化して、優れた強度及び外観を有する発泡成形体を得ることができる。

【0090】

得られた発泡成形体は、その表面が概ねポリオレフィン系樹脂によって被覆された状態となっているので、優れた耐薬品性及び耐衝撃性を有していると共に、発泡粒子内部はポリスチレン系樹脂が高比率で含有された状態となっているので優れた剛性も有している。

【0091】

又、ポリスチレン系樹脂のGPC測定による z 平均分子量が35万～110万である場合には、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の二次発泡性を向上させつつ優れた強度を有する発泡成形体を得ることができる。

【0092】

更に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部が分散されている水性媒体中にスチレン系モノマー100～1000重量部を添加しつつ水性媒体を攪拌しながら、スチレン系モノマーを重合開始剤の存在下にてポリオレフィン系樹脂粒子中に含浸、重合させて得られるスチレン改質ポリオレ

フィン系樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させた上で予備発泡させるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法であって、上記水性媒体 1 m^3 を攪拌させるのに要する攪拌所要動力 (P_v) を $0.06 \sim 0.8\text{ kW/m}^3$ とすると共に、上記水性媒体中のポリオレフィン系樹脂粒子におけるスチレン系モノマーの含有量を 35 重量%以下にすることを特徴とするので、上述の如き優れた特性を有するスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を特別な装置を用いることなく容易に製造することができる。

【0093】

そして、上記スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法において、水性媒体中に最終的に分散させるポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量を最終添加総量とした時、水性媒体中に分散させたポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量が上記最終添加総量の 90 重量%に達するまでに、上記最終添加総量の $0.02 \sim 2.0$ 重量%に相当する量の重合開始剤を添加するように調整すれば、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部を更に高比率のポリオレフィン系樹脂によって形成することができ、このスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子から優れた強度を有する発泡成形体を得ることができる。

【0094】

更に、上記スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の製造方法において、水性媒体中に最終的に分散させるポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量を最終添加総量とした時、重合開始剤を含有するスチレン系モノマーを添加して、水性媒体中に分散させたポリオレフィン系樹脂粒子及びスチレン系モノマーの合計量が上記最終添加総量の 90 重量%に達するまでに、上記最終添加総量の $0.02 \sim 2.0$ 重量%に相当する量の重合開始剤を添加した後、重合開始剤を含有しないスチレン系モノマーを添加すれば、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部をより確実に高比率のポリオレフィン系樹脂によって形成することができ、このスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子から優れた強度を有する発泡成形体を得ることができる。

【実施例】

【0095】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0096】

(実施例 1)

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) (日本ユニカー社製 商品名「NUC-321」、酢酸ビニル含有量: 5 重量%、メルトフローレート: 0.5 g/10分 、密度: 0.93 g/cm^3) 100 重量部及び合成含水二酸化ケイ素 0.5 重量部を押出機に供給して熔融混練して水中カット方式により造粒して楕円球状 (卵状) のポリオレフィン系樹脂粒子を得た。ポリオレフィン系樹脂粒子の平均重量は 0.60 mg であった。なお、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレート及び密度は、JIS K6992-2 に準拠して測定した。

【0097】

内径が 1800 mm 、直胴部長さが 1890 mm 、内容積が 6.4 m^3 の重合容器 3 内に V 型パドル翼 4 (攪拌羽根: 3 枚、攪拌羽根半径 d_1 : 585 mm 、攪拌羽根幅 d_2 : 315 mm) を備えた重合装置を用意した。この重合装置の重合容器内に、 70°C の水 100 重量部、ピロリン酸マグネシウム 0.8 重量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.02 重量部を V 型パドル翼 4 で攪拌しながら供給して水性媒体とした。しかる後、水性媒体中に上記ポリオレフィン系樹脂粒子 40 重量部を V 型パドル翼 4 で攪拌しながら懸濁させた。そして、水性媒体を 85°C に加熱した上で、これ以後の攪拌所要動力 (P_v) が 0.20 kW/m^3 を維持するように V 型パドル翼 4 の回転数を調整した。

【0098】

なお、上記重合装置の重合容器 3 は、図 7 に示したように、断面凸円弧状の底面部 31 の外周縁から上方に向かって円筒状の周壁部 32 が突設されていると共に、この周壁部 32 の上

端開口部は断面凸円弧状の天井部33によって閉止されてなり、この重合容器3の天井部33から垂下された回転軸33aの下端部に、攪拌翼としてV型パドル翼4が取り付けられている。

【0099】

このV型パドル翼4は、回転軸33aに取り付けるための取付部41とこの取付部41の外周面に水平方向に等間隔毎に一体的に設けられた3枚の側面平行四辺形状の攪拌羽根42とからなり、各攪拌羽根42は、上方における斜め外方を指向した状態とされている。

【0100】

一方、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.15重量部及びt-ブチルパーオキシベンゾエート0.01重量部、並びに、架橋剤としてジクミルパーオキサイド0.25重量部をスチレンモノマー (St) 20重量部に溶解させて第一スチレン系モノマーを作製した。又、スチレンモノマー (St) 40重量部に気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド0.05重量部を溶解させて第二スチレン系モノマーを作製した。

【0101】

そして、第一スチレン系モノマーを一時間当たり10重量部の割合で上記水性媒体中に連続的に滴下し、スチレンモノマー、重合開始剤及び架橋剤をポリオレフィン系樹脂粒子中に含浸させながら、スチレンモノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合させた。

【0102】

次に、第一スチレン系モノマーの水性媒体への添加が終了した後、第二スチレン系モノマーを水性媒体中に一時間当たり20重量部の割合で連続的に滴下して、スチレンモノマー及び気泡調整剤をポリオレフィン系樹脂粒子中に含浸させながら、スチレンモノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合させた。

【0103】

更に、水性媒体を攪拌しつつ、第二スチレン系モノマーの水性媒体への滴下が終了してから1時間放置した後、水性媒体を140℃に加熱して3時間保持した。しかる後、重合容器を冷却してスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を得た。

【0104】

続いて、内容積が1m³の耐圧V型回転混合機に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部、水1.0重量部、ステアリン酸モノグリセリド0.15重量部及びジイソブチルアジペート0.5重量部を供給して回転させながら常温でブタン14重量部を圧入した。そして、回転混合機内を70℃に昇温して4時間保持した後に25℃まで冷却して発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を得た。

【0105】

得られた発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を直ちに予備発泡機（積水工機製作所社製 商品名「SKK-70」）に供給し、0.02MPaの圧力の水蒸気を用いてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡させて嵩密度0.06g/cm³のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得た。

【0106】

次に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を室温で7日間放置した後、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を成形機（積水工機製作所社製 商品名「ACE-3SP」）の金型内に充填した。そして、金型内に水蒸気を供給してスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させて、縦400mm×横300mm×高さ50mmの直方体形状の発泡成形体を製造した。

【0107】

（実施例2）

攪拌所要動力 (P_v) を0.08kw/m³に維持した以外は実施例1と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0108】

（実施例3）

攪拌所要動力 (P_v) を0.50kw/m³に維持した以外は実施例1と同様にしてス

チレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0109】

(実施例4)

第一スチレン系モノマーのスチレンモノマー量を20重量部から40重量部に変更したこと、第二スチレン系モノマーのスチレンモノマー量を40重量部から20重量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0110】

(実施例5)

水性媒体中に懸濁させたポリオレフィン系樹脂粒子を15重量部としたこと、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.25重量部及びトープチルパーオキシベンゾエート0.02重量部、並びに、架橋剤としてジクミルパーオキサイド0.15重量部をスチレンモノマー30重量部に溶解させて第一スチレン系モノマーを作製し、第一スチレン系モノマーを一時間当たり10重量部の割合で水性媒体中に滴下したこと、スチレンモノマー55重量部に気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド0.14重量部を溶解させて第二スチレン系モノマーを作製し、第二スチレン系モノマーを一時間当たり15重量部の割合で水性媒体中に滴下したこと以外は実施例1と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0111】

(実施例6)

直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)(日本ユニカー社製 商品名「TUF-2032」、メルトフローレート: $0.9\text{ g}/10\text{分}$ 、密度: $0.923\text{ g}/\text{cm}^3$) 100重量部及びタルク0.3重量部を押出機に供給して熔融混練して水中カット方式により造粒して楕円球状(卵状)のポリオレフィン系樹脂粒子を得た。ポリオレフィン系樹脂粒子の平均重量は0.50mgであった。なお、直鎖状低密度ポリエチレンのメルトフローレート及び密度は、JIS K6767に準拠して測定した。

【0112】

実施例1と同一の重合装置を用い、この重合装置の重合容器3内に、70℃の水100重量部、ピロリン酸マグネシウム0.8重量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.02重量部をV型パドル翼4で攪拌しながら供給して水性媒体とした。しかる後、水性媒体中に上記ポリオレフィン系樹脂粒子35重量部をV型パドル翼4で攪拌しながら懸濁させた。そして、水性媒体を125℃に加熱した上で、これ以後の攪拌所要動力(Pv)が $0.20\text{ kw}/\text{m}^3$ を維持するようにV型パドル翼4の回転数を調整した。

【0113】

一方、スチレンモノマー20重量部に重合開始剤としてジクミルパーオキサイド0.15重量部を溶解させて第一スチレン系モノマーを作製した。

【0114】

そして、第一スチレン系モノマーを一時間当たり10重量部の割合で上記水性媒体中に連続的に滴下し、スチレンモノマー及び重合開始剤をポリオレフィン系樹脂粒子中に含浸させながら、スチレンモノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合させた。

【0115】

次に、第一スチレン系モノマーの水性媒体への添加が終了した後、スチレンモノマー45重量部を水性媒体中に一時間当たり20重量部の割合で連続的に滴下して、スチレンモノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中に含浸させながら、スチレンモノマーをポリオレフィン系樹脂粒子中にて重合させた。なお、このスチレンモノマーは、表1において、便宜上、第二スチレン系モノマーの欄に記載した。

【0116】

更に、水性媒体を攪拌しつつ、スチレンモノマーの水性媒体への滴下が終了してから1時間放置した後、水性媒体を140℃に加熱して1時間保持した。しかる後、重合容器を冷却してスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を得た。

【0117】

続いて、内容積が 1 m^3 の耐圧V型回転混合機に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部、ステアリン酸モノグリセリド0.15重量部及びジイソブチルアジペート0.5重量部を供給して回転させながら常温でブタン14重量部を圧入した。そして、回転混合機内を 80°C に昇温して3時間保持した後に 25°C まで冷却して発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を得た。発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を水蒸気を用いて直ちに予備発泡させて嵩密度 0.06 g/cm^3 のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得た。

【0118】

次に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を室温で7日間放置した後、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を成形機（積水工機製作所社製 商品名「ACE-3SP」）の金型内に充填した。そして、金型内に水蒸気を供給してスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させて、縦 400 mm ×横 300 mm ×高さ 50 mm の直方体形状の発泡成形体を製造した。

【0119】

（実施例7）

重合容器内に、V型パドル翼の代わりに、図8に示したような、下降流型 45° 傾斜パドル翼5（攪拌羽根：4枚、攪拌羽根半径 d_1 ： 550 mm 、攪拌羽根幅 d_2 ： 280 mm ）を上下二段に備えてなる重合装置を用いたこと、第一スチレン系モノマーを水性媒体中に滴下する直前の傾斜パドル翼5の回転数を、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造が完了するまで、一定に保持したこと以外は実施例1と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0120】

ここで、上記重合装置の重合容器3は実施例1と同一構造を有するものが用いられ、この重合容器3の天井部33から垂下された回転軸33aの下端部及び上下方向の中央部の夫々に、攪拌翼として下降流型 45° 傾斜パドル翼5が取り付けられている。

【0121】

この下降流型 45° 傾斜パドル翼5は、回転軸33aに取り付けるための取付部51とこの取付部51の外周面に水平方向に等間隔毎に一体的に設けられた4枚の側面横長長方形の攪拌羽根52とからなり、各攪拌羽根52は、水平方向に指向していると共に回転進行方向に対して上端から下端に向かって斜め前方に 45° だけ傾斜した状態とされている。

【0122】

なお、第一スチレン系モノマーを水性媒体中に滴下させる直前の攪拌所要動力（ P_v ）（当初攪拌所要動力）は、 0.20 kW/m^3 であり、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造を完了した時点での攪拌所要動力（ P_v ）（最終攪拌所要動力）は、 0.29 kW/m^3 であった。

【0123】

（実施例8）

分岐状低密度ポリエチレン（LDPE）（日本ユニカー社製 商品名「DFD」-6775」、メルトフローレート： 0.2 g/10分 、密度： 0.92 g/cm^3 ）100重量部及び合成含水二酸化ケイ素0.5重量部を押出機に供給して熔融混練して水中カット方式により造粒して楕円球状（卵状）のポリオレフィン系樹脂粒子を得た。ポリオレフィン系樹脂粒子の平均重量は 0.75 mg であった。なお、分岐状低密度ポリエチレンのメルトフローレート及び密度は、JIS K6767に準拠して測定した。上記ポリオレフィン系樹脂粒子を用いたこと以外は実施例7と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。なお、当初攪拌所要動力（ P_v ）は、 0.20 kW/m^3 であり、最終攪拌所要動力（ P_v ）は、 0.29 kW/m^3 であった。

【0124】

（実施例9）

当初攪拌所要動力（ P_v ）が 0.08 kW/m^3 となるように調整したこと以外は実施

例 8 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。なお、最終攪拌所要動力 (P_v) は、 0.13 kW/m^3 であった。

【0125】

(実施例 10)

当初攪拌所要動力 (P_v) が 0.45 kW/m^3 となるように調整したこと以外は実施例 8 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。なお、最終攪拌所要動力 (P_v) は、 0.68 kW/m^3 であった。

【0126】

(比較例 1)

攪拌所要動力 (P_v) を 0.04 kW/m^3 とした以外は実施例 1 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0127】

(比較例 2)

攪拌所要動力 (P_v) を 0.90 kW/m^3 とした以外は実施例 1 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得ようとした。しかしながら、得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子が扁平状になっていたので、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得ることができなかった。

【0128】

(比較例 3)

攪拌所要動力 (P_v) を 0.04 kW/m^3 としたこと、第二スチレン系モノマーを用いることなく、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.15 重量部及び t -ブチルパーオキシベンゾエート 0.01 重量部、架橋剤としてジクミルパーオキサイド 0.25 重量部、並びに、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 0.05 重量部をスチレンモノマー 60 重量部に溶解させてなる第一スチレン系モノマーを作製し、この第一スチレン系モノマーを一時間当たり 15 重量部の割合で水性媒体中に滴下したこと以外は実施例 1 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0129】

(比較例 4)

攪拌所要動力 (P_v) を 0.20 kW/m^3 とした以外は比較例 3 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

【0130】

(比較例 5)

水性媒体中に懸濁させたポリオレフィン系樹脂粒子を 60 重量部としたこと、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.1 重量部及び t -ブチルパーオキシベンゾエート 0.01 重量部、並びに、架橋剤としてジクミルパーオキサイド 0.35 重量部をスチレンモノマー 10 重量部に溶解させて第一スチレン系モノマーを作製し、第一スチレン系モノマーを一時間当たり 10 重量部の割合で水性媒体中に滴下したこと、スチレンモノマー 30 重量部に気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 0.04 重量部を溶解させて第二スチレン系モノマーを作製し、第二スチレン系モノマーを一時間当たり 15 重量部の割合で水性媒体中に滴下したこと以外は実施例 1 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得た。

【0131】

そして、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を室温で 1 日だけ放置したこと以外は実施例 1 と同様にして発泡成形体を得た。

【0132】

(比較例 6)

嵩密度が 0.06 g/cm^3 のエチレン-プロピレンランダム共重合体予備発泡粒子 (エチレン-ランダム共重合体: エチレン成分 = 3.5 重量%、平均重量: 2 mg) を高圧成形機を用いて金型内で二次発泡させて発泡成形体を得た。なお、表 2 において、エチレ

ノープロピレンランダム共重合体を「PP」を表現した。

【0133】

(比較例 7)

発泡性ポリスチレン粒子(積水化成工業社製 商品名「エスレンビーズHDS」)を実施例 1 と同様の要領で嵩密度 0.06 g/cm^3 に予備発泡させてポリスチレン予備発泡粒子を得た。そして、ポリスチレン予備発泡粒子を実施例 1 と同様の要領で二次発泡させて発泡成形体を得た。なお、表 2 において、ポリスチレンを「PS t」と表現した。

【0134】

(比較例 8)

当初攪拌所要動力 (P_v) が 0.04 kW/m^3 となるように調整したこと以外は実施例 8 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。なお、最終攪拌所要動力 (P_v) は、 0.06 kW/m^3 であった。

【0135】

(比較例 9)

当初攪拌所要動力 (P_v) が 0.90 kW/m^3 となるように調整したこと以外は実施例 8 と同様にしてスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得ようとした。しかしながら、得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子が扁平状になっていたので、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子及び発泡成形体を得ることができなかった。なお、最終攪拌所要動力 (P_v) は、 1.25 kW/m^3 であった。

【0136】

得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の吸光度比 (D_{698}/D_{2850})、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子中のポリスチレン系樹脂の GPC 測定による z 平均分子量、スチレン系モノマーの重合途上におけるポリオレフィン系樹脂粒子中のスチレン系モノマーの最大含有量、並びに、発泡成形体における融着率、圧縮強度、耐衝撃性及び耐薬品性を下記に示した方法にて測定し、その結果を表 1 ~ 3 に示した。

【0137】

(ポリスチレン系樹脂の GPC 測定による z 平均分子量)

スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を約 60 mg 採取し、各スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子をカットを用いて二分割した上で常温にてクロロホルム 10 mL に 24 時間浸漬した。

【0138】

しかる後、クロロホルムを非水系 $0.45 \mu\text{m}$ クロマトディスクで濾過して GPC (ゲルパーミューションクロマトグラフ) を用いてポリスチレン換算 z 平均分子量を測定した。

【0139】

測定装置: Water 社製 商品名「HPLC Detector484, Pump510」

測定条件

カラム: 昭和電工社製 商品名「Shodex GPC K-806L(直径 $8.0 \times 300 \text{ mm}$)」2 本

カラム温度: 40°C 、移動相: クロロホルム、移動相流量: 1.2 mL/min

注入・ポンプ温度: 室温、測定時間: 25 min 、検出: 紫外線 254 nm

注入量: $50 \mu\text{L}$

検量線用標準ポリスチレン

昭和電工社製 商品名「Shodex」分子量: 1030000

東ソー社製 分子量: $5480000, 3840000, 355000, 102000, 37900, 9100, 2630, 495$

【0140】

(スチレン系モノマーの最大含有量)

スチレン系モノマーを含浸させて重合させている途上のポリオレフィン系樹脂粒子の一部を重合容器内から取り出して水性媒体と分離した後、ポリオレフィン系樹脂粒子表面の水分をガーゼで除去して測定用試料とした。

【0141】

そして、測定用試料から 0.08 g を精秤し、トルエン 40 ミリリットル中に 24 時間浸漬してスチレン系モノマーを抽出した。このスチレン系モノマーを抽出した溶液に、ウイス試薬 10 ミリリットル、5 重量% ヨウ化カリウム水溶液 30 ミリリットル及び 1 重量% でんぷん水溶液約 30 ミリリットルを入れ、N/40 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して試料の滴定数（ミリリットル）とした。なお、ウイス試薬は、氷酢酸 2 リットルにヨウ素 8.7 g 及び三塩化ヨウ素 7.9 g を溶解させることによって作製した。

【0142】

又、測定用試料をトルエン中に浸漬させることなく上記と同様の要領で滴定を行ってブランクの滴定数（ミリリットル）とした。そして、ポリオレフィン系樹脂粒子中のスチレン系モノマーの含有量を下記式に基づいて算出した。

【0143】

上述の要領をスチレン系モノマーを水性媒体中に添加し始めてから 20 分毎に行い、最も多かったスチレン系モノマーの含有量をスチレン系モノマーの最大含有量とした。

【0144】

スチレン系モノマーの含有量（重量%）

$$= 0.1322 \times (\text{ブランクの滴定数} - \text{試料滴定数}) / \text{測定用試料の重量 (g)}$$

【0145】

（融着率）

縦 400 mm × 横 300 mm × 高さ 50 mm の直方体形状の発泡成形体の表面にカッターで横方向に長さ 300 mm、深さ 5 mm の切り込み線を入れ、この切り込み線に沿って発泡成形体を二分割した。そして、発泡成形体の分割面において、発泡粒子内で破断している発泡粒子数（a）と、発泡粒子間の界面で破断している発泡粒子数（b）を測定し、下記式に基づいて融着率を算出した。

$$\text{融着率 (\%)} = 100 \times (a) / [(a) + (b)]$$

【0146】

（圧縮強度）

発泡成形体から縦 50 mm × 横 50 mm × 厚み 25 mm の平面長方形の試験片を切り出し、この試験片の 5% 圧縮強度を JIS K 6767 に準拠して測定した。なお、圧縮速度を 10 mm/分とした。

【0147】

（耐衝撃性）

発泡成形体から縦 215 mm × 横 40 mm × 厚み 20 mm の平面長方形の試験片を切り出した。そして、JIS K 7211 に準拠して、150 mm の間隔を存して配設された一対の支点間に試験片を架設して 321 g の鋼球を落とし、落球衝撃値、即ち、50% 破壊高さを下記式に基づいて算出した。但し、剛球の最大高さは 120 cm とした。

【0148】

$$50\% \text{破壊高さ } H_{50} = H_i + d \left[\sum (i \times n_i) / N \pm 0.5 \right]$$

但し、 H_{50} : 50% 破壊高さ (cm)

H_i : 高さ水準 (i) が 0 のときの試験片の高さ (cm) であり、試験片が破壊することが予測される高さ。

d: 試験片の高さを上下させるときの高さ間隔 (cm)

i: H_i のときを 0 とし、1 つずつ増減する高さ水準

($i = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots$)

n_i : 各水準において破壊した（または破壊しなかった）試験片の数

N: 破壊した（または破壊しなかった）試験片の総数 ($N = \sum n_i$)。

何れか多い方のデータを使用する。なお、同数の場合はどちらを採用してもよい。

± 0.5 : 破壊したデータを使用する時は負を、破壊しなかったデータを使用する時は正をとる。

【0149】

(耐薬品性)

発泡成形体から縦100mm×横100mm×厚み20mmの平面長方形の板状試験片を3枚切り出し、23℃、湿度50%の条件で24時間放置した。なお、試験片の上面全面が発泡成形体の表面から形成されるように試験片を発泡成形体から切り出した。

【0150】

次に、3枚の試験片の上面毎に別々の薬品（ガソリン、灯油、ジブチルフタレート（DBP））1gを均一に塗布し、23℃、湿度50%の条件で60分放置した。その後、試験片の上面から薬品を拭き取り、試験片の上面を目視観察して下記基準に基づいて判断した。

| | |
|--------|----------|
| ○：良好 | 変化なし |
| △：やや悪い | 表面軟化 |
| ×：悪い | 表面陥没（収縮） |

【0151】

【表1】

| | | 実施例 | | | | | |
|--------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 製造条件 | ポリオレフィン系樹脂粒子 (重量部) | EVA (40) | EVA (40) | EVA (40) | EVA (40) | EVA (15) | LLDPE (35) |
| | 攪拌所要動力(kw/m ³) | 0.20 | 0.08 | 0.50 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| | 第一スチレン系モノマー (重量部) | St (20) | St (20) | St (20) | St (40) | St (30) | St (20) |
| | 第二スチレン系モノマー (重量部) | St (40) | St (40) | St (40) | St (20) | St (55) | St (45) |
| | スチレン系モノマーの最大含有量 (重量%) | 21.1 | 26.8 | 16.7 | 28.2 | 28.9 | 16.5 |
| 予備発泡粒子 | 嵩密度(g/cm ³) | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| | 吸光度比(D ₆₉₈ /D ₂₈₅₀) | 1.30 | 2.23 | 0.90 | 1.79 | 1.43 | 2.14 |
| | z平均分子量($\times 10^4$) | 72.4 | 73.9 | 70.5 | 80.3 | 91.7 | 59.0 |
| | 平均重量(mg) | 1.52 | 1.51 | 1.53 | 1.52 | 4.12 | 1.44 |
| | 融着率(%) | 90 | 80 | 90 | 85 | 90 | 90 |
| 発泡成形体 | 圧縮強度(kPa) | 345 | 350 | 360 | 350 | 430 | 370 |
| | 耐衝撃性(cm) | 79.5 | 65.5 | 85.5 | 70.5 | 42.5 | 119.5 |
| | ガソリン | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 灯油 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | DBP | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0152】

【表 2】

| | | 比較例 | | | | | | |
|--------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 製造条件 | ポリオレフィン系樹脂粒子 (重量部) | EVA (40) | EVA (40) | EVA (40) | EVA (40) | EVA (60) | PP | PSt |
| | 攪拌所要動力(kw/m ³) | 0.04 | 0.90 | 0.04 | 0.20 | 0.20 | | |
| | 第一スチレン系モノマー溶液 (重量部) | St (20) | St (20) | St (60) | St (60) | St (10) | | |
| | 第二スチレン系モノマー溶液 (重量部) | St (40) | St (40) | — | — | St (30) | | |
| | スチレン系モノマーの最大含有量 (重量%) | 38.7 | 31.3 | 43.1 | 37.5 | 18.9 | | |
| | | | | | | | | |
| 予備発泡粒子 | 嵩密度(g/cm ³) | 0.06 | — | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| | 吸光度比(D ₆₉₈ /D ₂₈₅₀) | 2.74 | — | 3.31 | 2.62 | 0.50 | — | — |
| | z平均分子量(×10 ⁴) | 76.6 | — | 81.7 | 79.5 | 36.1 | — | — |
| | 平均重量(mg) | 1.49 | — | 1.47 | 1.50 | 1.02 | 2.00 | 0.40 |
| 発泡成形体 | 融着率(%) | 70 | — | 60 | 75 | 80 | 85 | 95 |
| | 圧縮強度(kPa) | 340 | — | 340 | 340 | 190 | 240 | 480 |
| | 耐衝撃性(cm) | 54.5 | — | 48.5 | 60.5 | 120以上 (破壊せず) | 60.5 | 32.5 |
| | 耐薬品性 | ガソリン | × | × | × | ○ | ○ | × |
| | | 灯油 | △ | △ | △ | ○ | ○ | × |
| | | DBP | △ | △ | △ | ○ | ○ | × |
| | | | | | | | | |

【0153】

【表 3】

| | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|--------|--|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | | 8 | 9 |
| 製造条件 | ポリオレフィン系樹脂粒子 (重量部) | EVA (40) | LDPE (40) | LDPE (40) | LDPE (40) | LDPE (40) | LDPE (40) |
| | 当初攪拌所要動力(kw/m ³) | 0.20 | 0.20 | 0.08 | 0.45 | 0.04 | 0.90 |
| | 最終攪拌所要動力(kw/m ³) | 0.29 | 0.29 | 0.13 | 0.68 | 0.06 | 1.25 |
| | 第一スチレン系モノマー溶液 (重量部) | St (20) | St (20) | St (20) | St (20) | St (20) | St (20) |
| | 第二スチレン系モノマー溶液 (重量部) | St (40) | St (40) | St (40) | St (40) | St (40) | St (40) |
| | スチレン系モノマーの最大含有量 (重量%) | 20.2 | 21.5 | 27.7 | 15.9 | 39.5 | 32.8 |
| 予備発泡粒子 | 嵩密度(g/cm ³) | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | — |
| | 吸光度比(D ₆₉₈ /D ₂₈₅₀) | 1.29 | 1.21 | 2.20 | 0.98 | 2.79 | — |
| | z平均分子量(×10 ⁴) | 70.6 | 73.9 | 70.5 | 80.3 | 75.3 | — |
| | 平均重量(mg) | 1.52 | 1.90 | 1.89 | 1.92 | 1.87 | — |
| | 融着率(%) | 90 | 85 | 80 | 85 | 70 | — |
| 発泡成形体 | 圧縮強度(kPa) | 330 | 345 | 330 | 335 | 320 | — |
| | 耐衝撃性(cm) | 78.5 | 67.5 | 54.5 | 60.5 | 42.5 | — |
| | 耐薬品性 | ガンソリン | ○ | ○ | ○ | × | — |
| | | 灯油 | ○ | ○ | ○ | △ | — |
| | | DBP | ○ | ○ | ○ | △ | — |

【0154】

(電子顕微鏡写真)

図1は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面をSEMを用いて倍率1500倍で撮影した電子顕微鏡写真である。図2は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部断面をTEMを用いて倍率2万倍で撮影した電子顕微鏡写真である。図3は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部断面をTEMを用いて倍率10万倍で撮影した電子顕微鏡写真である。図4は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の中心部断面をTEMを用いて倍率2万倍で撮影した電子顕微鏡写真である。図5は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子にポリスチレン系樹脂の抽出処理を施した後、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面をSEMを用いて倍率1500倍で撮影した電子顕微鏡写真である。図6は

、比較例 3 で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子にポリスチレン系樹脂の抽出処理を施した後、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面を SEM を用いて倍率 1500 倍で撮影した電子顕微鏡写真である。

【0155】

図 2～4 は下記の要領で撮影した。即ち、実施例 1 で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二分割した。そして、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の断面を常温硬化型のエポキシ樹脂（包埋樹脂）で全面的に被覆した後、四酸化ルテニウム（ RuO_4 ）で染色した。

【0156】

次に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子をウルトラミクロトームを用いて薄膜状にスライスして試験片を作製した。この試験片を TEM を用いて所定倍率で撮影した。

【0157】

又、図 5～6 においてポリスチレン系樹脂の抽出処理は下記の要領で行なった。スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子をテトラヒドロフラン 40 ミリリットル中に浸漬して 23℃ で 3 時間攪拌し、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子からポリスチレン系樹脂を抽出した。

【0158】

次に、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子をテトラヒドロフラン中から取り出し、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面に付着又は浸透したテトラヒドロフランを自然乾燥させて除去し、ポリスチレン系樹脂を抽出したスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を得た。

【0159】

図 2 及び図 3 に示したように、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部においては、ポリオレフィン系樹脂 1 が高比率で含有されている一方、ポリスチレン系樹脂 2 は、粒子表面に近づくにつれて徐々に減少していると共に大きさも小さくなっている。そして、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面は、概ねポリオレフィン系樹脂 1 から形成されている。

【0160】

又、図 4 に示したように、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の中心部では、ポリスチレン系樹脂 2 が高比率で含有されており、ポリオレフィン系樹脂 1 がポリスチレン系樹脂 2 中に層状に分散した状態となっている。

【0161】

更に、図 1 及び図 5 は、実施例 1 のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子からポリスチレン系樹脂を抽出した前後の粒子表面を表したものである。一方、図 6 は、比較例 3 のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子からポリスチレン系樹脂を抽出した後の粒子表面を表したものである。

【0162】

図 1 及び図 5 から分かるように、実施例 1 のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面には、ポリスチレン系樹脂抽出後の空隙が僅かに形成されているに過ぎないのに対して、図 6 から分かるように、比較例 3 のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面には、ポリスチレン系樹脂抽出後の空隙が無数に形成されている。

【産業上の利用可能性】

【0163】

本発明のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を二次発泡させて得られた発泡成形体は、車輛用バンパーの芯材、ドア内装緩衝材などの車輛用緩衝材、電子部品、各種工業資材、食品などの搬送容器などに有用である。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図 1】 図 1 は、実施例 1 で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒

子の表面をSEMを用いて撮影した電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部断面をTEMを用いて撮影した電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面近傍部断面をTEMを用いて撮影した電子顕微鏡写真である。

【図4】図4は、実施例1で得られたスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の中心部断面をTEMを用いて撮影した電子顕微鏡写真である。

【図5】図5は、ポリスチレン系樹脂の抽出処理を施した後のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面をSEMを用いて撮影した電子顕微鏡写真である。

【図6】図6は、ポリスチレン系樹脂の抽出処理を施した後のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子の表面をSEMを用いて撮影した電子顕微鏡写真である。

【図7】実施例1で用いられた重合容器を示した断面図である。

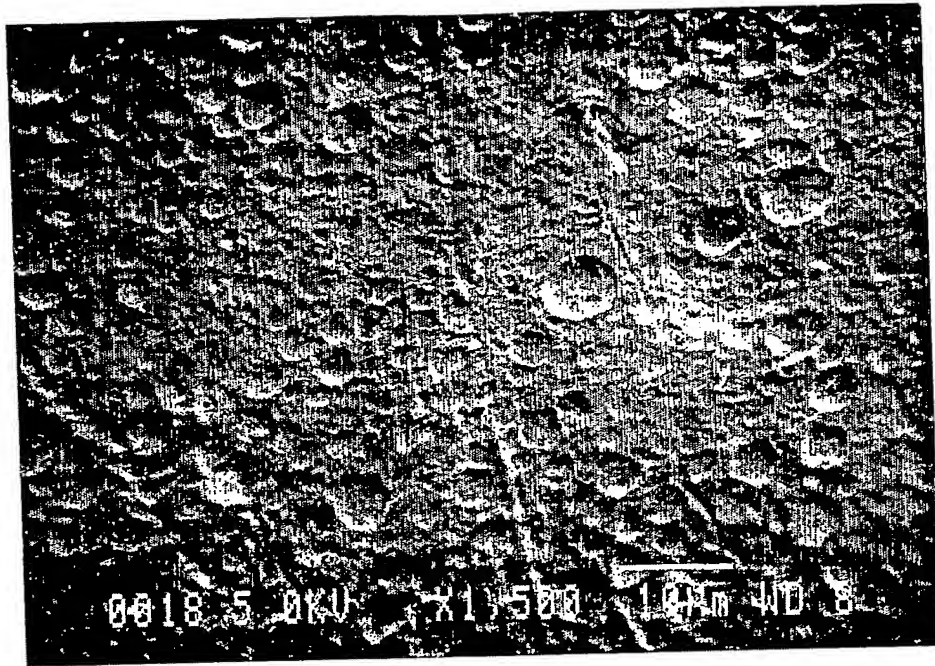
【図8】実施例7で用いられた重合容器を示した断面図である。

【符号の説明】

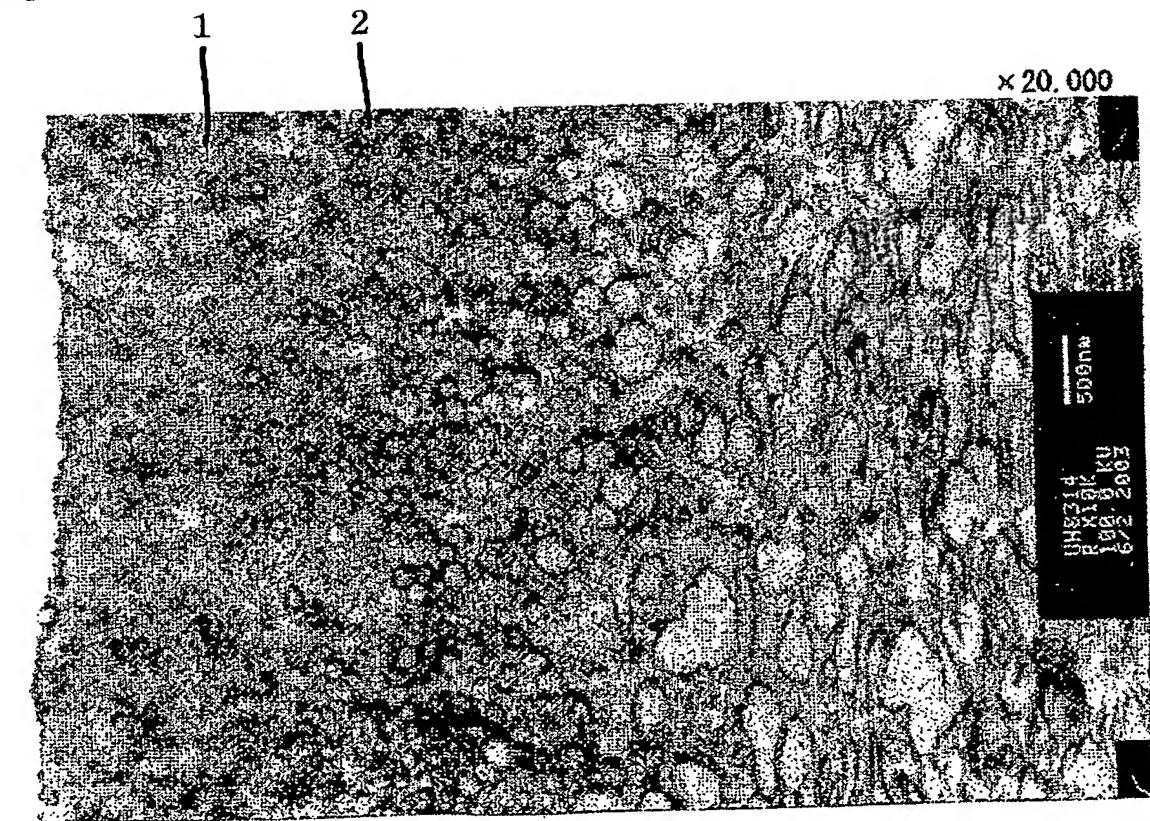
【0165】

- 1 ポリオレフィン系樹脂
- 2 ポリスチレン系樹脂
- 3 重合容器
- 4 V型パドル翼
- 5 傾斜パドル翼

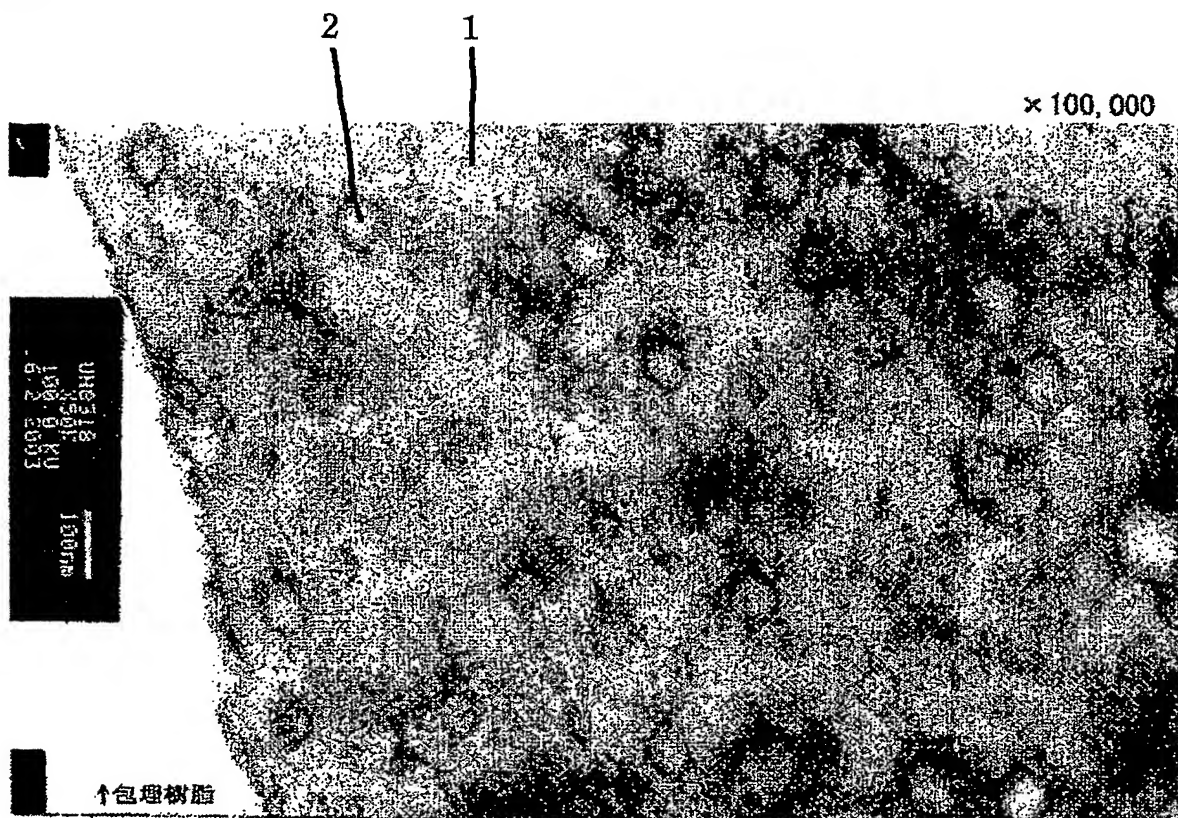
【書類名】図面
【図1】



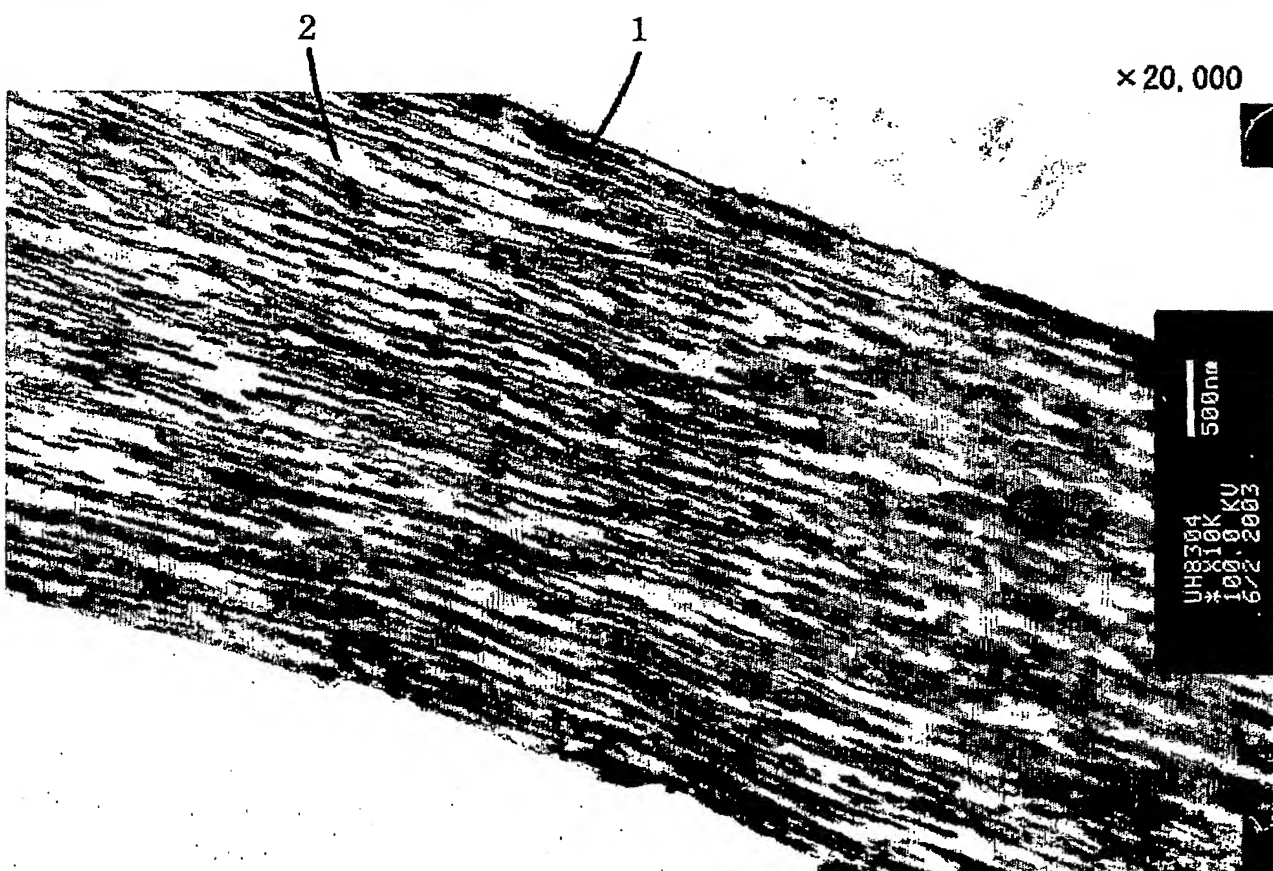
【図2】



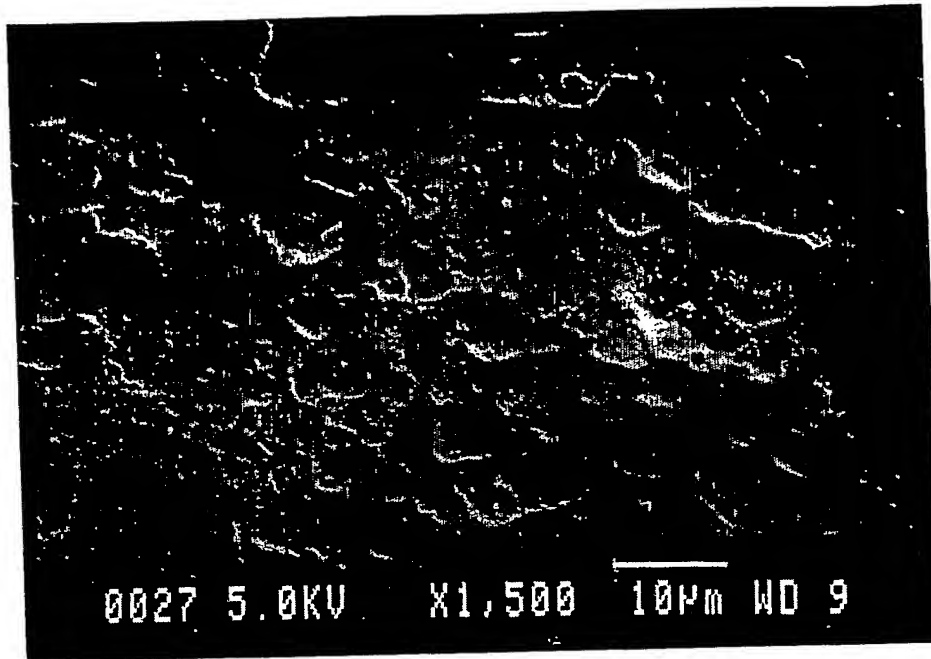
【図 3】



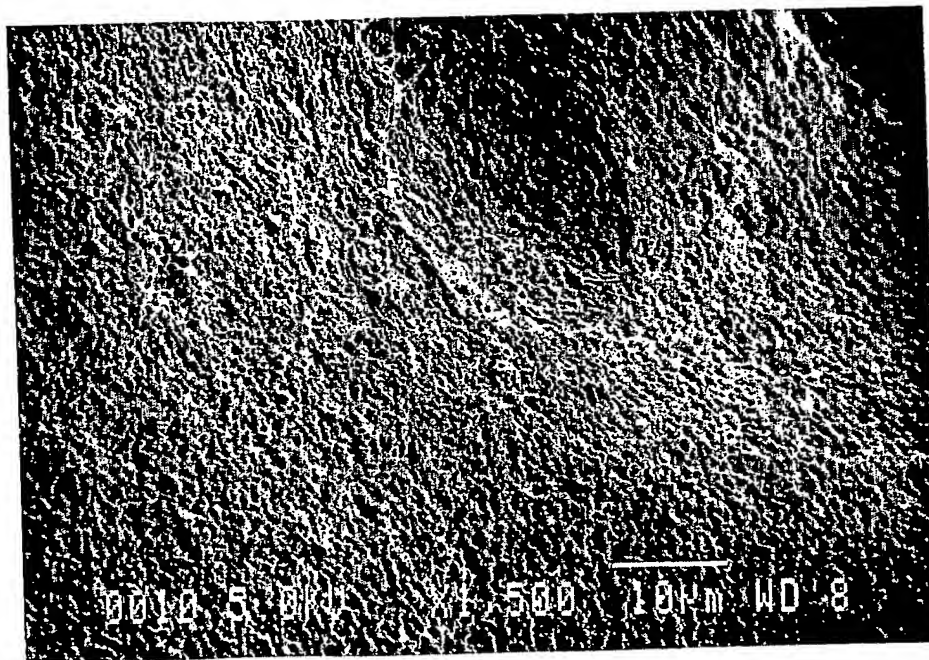
【図 4】



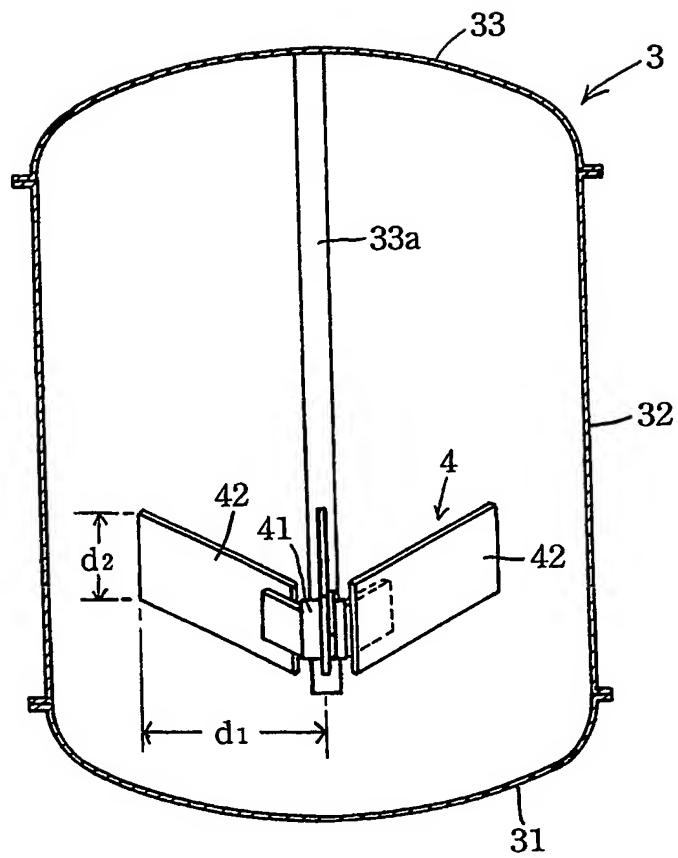
【図 5】



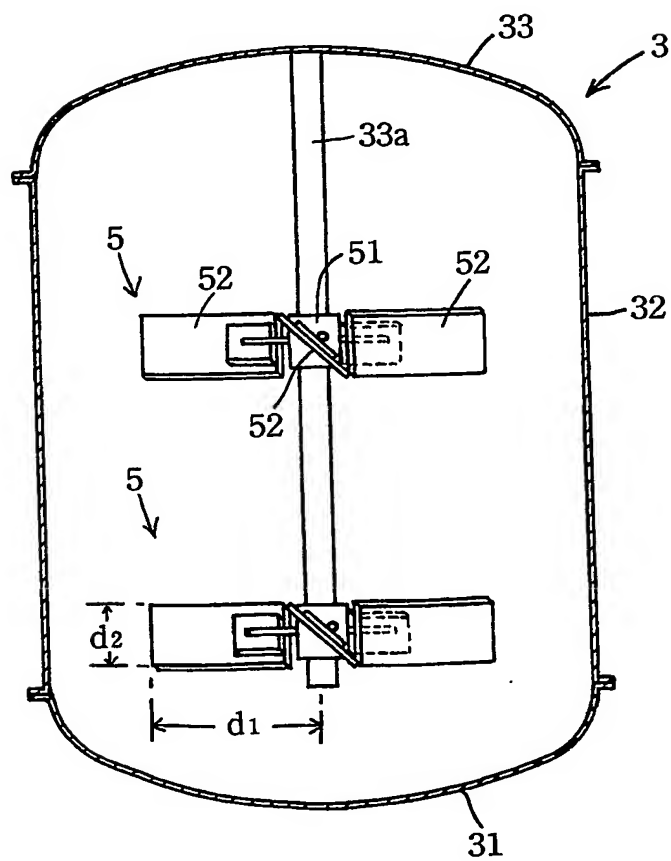
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、優れた剛性、耐薬品性及び耐衝撃性を有する発泡成形体を得ることができるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子を提供する。

【解決手段】 本発明のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂予備発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂粒子 100 重量部にスチレン系モノマー 100～1000 重量部を含浸、重合させて得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡させてなり、嵩密度が $0.012 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ であると共に、ATR法赤外分光分析による粒子表面分析に基づいて測定された赤外線吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} での吸光度 D_{698} 及び 2850 cm^{-1} での吸光度 D_{2850} の吸光度比 (D_{698} / D_{2850}) が 2.5 以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 0 7 8 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 4 4 0]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 5 年 8 月 1 0 日
住所変更
大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号
積水化成品工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.